

Rec'd PCT/PTO 22 FEB 2005

R E P U B L I Q U E

F R A N C A I

PCT/FR 2004/001343



REC'D 13 SEP 2004

WIPO

PCT

FR 04/1343
101525328

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 07 JUIN 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

RÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

1er depot

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Important Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 190600

REMISE DES PIÈCES DATE 2 JUIN 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0306614 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 02 JUIN 2003 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET HIRSCH-POCHART 34, rue de Bassano 75008 PARIS FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 21243 TFE 39			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date <input type="text"/>
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date <input type="text"/>
Demande de brevet initiale		N°	Date <input type="text"/>
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMBUSTIBLE EMULSIONNE EAU/HYDROCARBURES, SA PREPARATION ET SES UTILISATIONS			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		TOTAL FRANCE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	24, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 2 JUIN 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0306614 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 190500	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>			21243 TFE 39		
6 MANDATAIRE					
Nom			POCHART		
Prénom			François		
Cabinet ou Société			Cabinet HIRSCH-POCHART		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel					
Adresse	Rue	34, rue de Bassano			
	Code postal et ville	75008	PARIS		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			01.53.23.92.12		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			01.47.23.49.13		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Paris, le 30 Mai 2002 POCHART François			VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. GUICHET		

COMBUSTIBLE EMULSIONNE EAU / HYDROCARBURES.
SA PREPARATION ET SES UTILISATIONS

5 La présente invention concerne un combustible comprenant une émulsion d'eau et d'hydrocarbures liquides, destiné à être utilisé dans les moteurs et les machines thermiques. Plus précisément, la présente invention concerne un combustible émulsionné eau/hydrocarbures qui présente une stabilité améliorée à haute température.

10 Depuis plusieurs années, la plupart des compagnies pétrolières travaillent à la mise au point de combustibles (et en particulier de carburants) comprenant des produits de substitution aux hydrocarbures d'origine pétrolière, dans un souci à la fois d'économie des hydrocarbures et de limitation de la pollution. Ainsi, l'eau est très vite apparue comme un substituant partiel particulièrement intéressant, à condition d'être maintenue en émulsion stable avec les hydrocarbures.

15 Ainsi, sont apparus sur le marché des combustibles constitués d'un mélange contenant en général au moins 5% en poids d'eau et des hydrocarbures, maintenu en émulsion grâce à l'utilisation de compositions particulières d'additifs tensio-actifs (ou systèmes émulsifiants). Par rapport à un carburant traditionnel constitué
20 exclusivement d'hydrocarbures, ces combustibles permettent, lors de la combustion dans un moteur diesel, de réduire les émissions en composés polluants tels qu'en particulier les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone, les particules solides et les hydrocarbures imbrûlés.

Ainsi le brevet EP 630.398 décrit un combustible émulsionné à base de
25 carburant hydrocarboné et d'eau, dont le système émulsifiant est constitué d'une combinaison de trois additifs: de l'oléate de sorbitan (de préférence le sesquioléate de sorbitan), du polyalkylène-glycol (de préférence le polyéthylène-glycol) et de l'éthoxylate d'alkylphénol (de préférence l'éthoxylate de nonyl-phénol).

Le brevet EP 888.421 décrit un combustible à base d'une émulsion d'eau dans
30 au moins un hydrocarbure, et comportant un système émulsifiant comprenant au moins un ester de sorbitol (de préférence choisi parmi les oléates de sorbitan), au moins un ester d'acide gras choisi de préférence parmi les oléates et/ou les stéarates et/ou les ricinoléates de polyéthylène glycol, et au moins un alkylphénol-polyalcoxylé de préférence choisi parmi les nonylphénols et/ou les octylphénols
35 polyéthoxylés.

La demande WO 01/48123 propose d'améliorer la stabilité thermique de tels carburants émulsionnés, afin de permettre le stockage et l'utilisation du carburant sur une large gamme de température, allant de -10°C à 70°C. Cette amélioration est

obtenue grâce à l'emploi d'un système émulsifiant comprenant au moins un ester de sorbitol (de préférence le sesquioléate de sorbitan), au moins un ester d'acide gras polyalcoxylé (de préférence choisi parmi les oléates, les stéarates et les ricinoléates de polyéthylène glycol), et au moins un composé hydrocarboné ramifié polyalcoxylé de préférence choisi parmi les alcools iso, di et trialkylés, de préférence les alcools isotridécycliques comprenant de 3 à 10 groupements éthoxylés.

Le brevet US 6.371.998 décrit un combustible hydrocarboné liquide dans lequel ont été incorporées des vésicules lipidiques contenant de l'eau. Ces vésicules lipidiques sont par exemple constituées de 4% en poids de polyoxyéthylène-10-stéarate d'alcool, 7,2% en poids de distéarate de glycérol, 5% en poids d'ester méthylique de soja, 5% en poids de sesquioléate de sorbitan et 78,8% en poids d'eau.

Enfin, la demande brevet WO 01/51593 préconise, pour améliorer la stabilité thermique sur une large gamme de température (-20 à +50 °C) d'un carburant à base d'une émulsion d'eau et d'hydrocarbures liquides, d'employer un émulsifiant polymérique susceptible d'être obtenu par réaction entre un oligomère de polyoléfine fonctionnalisé et un polyoxyalkylène. Cette demande décrit également, à titre comparatif, des systèmes émulsifiants constitués de 87% en poids de monooléate de sorbitan, 3% en poids de trioléate de sorbitan, et 10% en poids d'huile de ricin éthoxylée à 10 moles d'oxyde d'éthylène.

Cependant, les carburants émulsionnés décrits dans l'art antérieur s'avèrent présenter une stabilité insuffisante à haute température. En effet, les phases aqueuse et hydrocarbonée tendent à se séparer rapidement lorsque le combustible est maintenu plusieurs heures à des températures élevées, supérieures à 60°C. Ceci rend notamment l'utilisation de ces carburants émulsionnés incompatible avec les nouvelles technologies de moteurs, telles que par exemple les moteurs diesel équipés de systèmes d'injection directe à pompe. Dans ces systèmes d'injection, le carburant est soumis à des températures généralement supérieures à 70°C et, lorsque le moteur est à l'arrêt, l'émulsion restée stockée dans le système d'alimentation tend à se déphaser, en particulier au niveau de la pompe de l'injecteur. Ce phénomène génère de nombreux problèmes, dont des difficultés importantes au redémarrage du véhicule.

Pour résoudre ce problème, la présente invention vise à proposer un combustible émulsionné à base d'hydrocarbures et d'eau, qui présente une stabilité à haute température améliorée par rapport aux combustibles émulsionnés connus dans l'art antérieur, sans dégradation des autres propriétés.

En effet, la Demanderesse a découvert que la stabilité à haute température de telles émulsions pouvait être améliorée de manière importante grâce à l'emploi d'un système émulsifiant particulier, comprenant au moins deux additifs tensio-actifs.

A cet effet, la présente invention concerne un combustible émulsionné contenant une proportion majeure (typiquement au moins 80%, avantageusement au moins 90%, plus particulièrement au moins 95% en poids) d'une émulsion d'eau et d'hydrocarbures liquides avec un rapport en poids eau / hydrocarbures allant de 5 / 95 à 35 / 65. Ce combustible se caractérise en ce qu'il contient un système émulsifiant comprenant au moins un premier ester d'acide gras et de sorbitan et au moins un deuxième ester d'acide gras et de glycérol polyoxyalkylé, avec un rapport en poids premier ester / deuxième ester allant de 20 / 80 à 80 / 20.

Par rapport aux combustibles émulsionnés connus, le combustible selon la présente invention présente une excellente stabilité thermique, permettant son stockage et son utilisation tant à température froide ou ambiante qu'à des températures élevées, de l'ordre de 75°C. Ceci rend notamment son utilisation parfaitement compatible avec les nouvelles technologies moteur telle que l'injection directe.

Pour que le combustible émulsionné selon l'invention soit stable au cours du temps, y compris à température élevée (c'est à dire pour que les gouttelettes d'eau restent dispersées de manière fine et homogène dans la phase hydrocarbonée, et éviter leur coalescence conduisant à terme à la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique), il contient un système émulsifiant comprenant au moins deux composés qui sont tous deux des esters.

Le premier ester est constitué d'un ester d'acide gras et de sorbitan ou d'un mélange de tels esters. Le terme sorbitan, bien connu de l'homme du métier, désigne un tétraol cyclique qui est un anhydride du sorbitol et peut être obtenu par déshydratation de ce dernier. Par tétraol, on désigne un polyol comprenant 4 groupements hydroxyle. Le sorbitan est généralement présent en équilibre chimique avec le sorbitol.

Ledit premier ester peut comprendre un ou plusieurs monoesters, un ou plusieurs polyesters, ou un mélange de monoesters et de polyesters. Il peut être obtenu par exemple par estérification d'un ou plusieurs acides gras et du sorbitan. Les acides gras intervenant dans la composition du premier ester, qui peuvent être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, comprennent avantageusement de 6 à 22 atomes de carbone, et de préférence de 12 à 18 atomes de carbone. Par exemple, et de manière non limitative, lesdits acides gras peuvent être choisis parmi les acides laurique, palmitique, stéarique, oléique, linoléique, linolénique, et leurs mélanges.

De préférence, ledit premier ester comprend au moins un oléate de sorbitan. Des exemples d'oléates de sorbitan appropriés sont le monooléate de sorbitan, le dioléate de sorbitan, le trioléate de sorbitan, le tétraoléate de sorbitan, le sesquioléate

de sorbitan. De manière particulièrement préférée, ledit premier ester comprend au moins un ester choisi parmi le monooléate de sorbitan et le sesquioléate de sorbitan.

Ledit premier ester est avantageusement présent dans le combustible émulsionné selon l'invention à une teneur allant de 0,5 et 5 % en poids, de préférence de 0,5 à 2% en poids.

Le deuxième ester constitué d'un ester d'acide gras et de glycérol polyoxyalkylé ou d'un mélange de tels esters. Il peut comprendre des monoesters, des polyesters ou un mélange de monoesters et de polyesters. Dans le cas des polyesters, les acides gras entrant dans la composition de chacune des molécules d'ester peuvent être identiques ou différents. De même, ils peuvent être différents d'une molécule d'ester à l'autre de telle sorte que l'on se trouve dans le cas du mélange de polyesters.

Les acides gras intervenant dans la composition du deuxième ester peuvent être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et comprennent avantageusement de 6 à 22 atomes de carbone, et de préférence de 12 à 18 atomes de carbone. De préférence, ils sont choisis parmi les acides gras naturellement présents, sous forme libre ou estérifiée, dans les huiles végétales et/ou animales, comme par exemple, et de manière non limitative, les acides laurique, palmitique, stéarique, oléique, linoléique, linolénique, et leurs mélanges.

Les groupements polyoxyalkyle présents dans le deuxième ester sont un enchaînement d'unités oxyalkyle identiques ou différentes, chaque unité oxyalkyle comprenant avantageusement de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone. De préférence, les groupements polyoxyalkyle comprennent des unités éthoxy. De préférence, les groupements polyoxyalkyle comprennent au moins un groupement polyéthoxy.

Le nombre moyen de moles d'unités oxyalkyle par mole d'ester (ou nombre d'oxyalkylation) est avantageusement compris entre 3 et 50, et de préférence entre 10 et 35.

De préférence, le deuxième ester est constitué en tout ou partie d'un triester d'acide(s) gras et de glycérol polyoxylakylé ou d'un mélange de tels triester. Encore plus préférentiellement, il est constitué en tout ou partie d'un triester d'acide(s) gras et de glycérol polyéthoxylé ou d'un mélange de tels triesters.

Ledit deuxième ester peut être obtenu par exemple par polyoxyalkylation d'un ester ou d'un mélange d'esters d'acide gras et de glycérol ou encore par estérification d'un ou plusieurs acides gras et d'un ou plusieurs dérivés polyoxyalkylés du glycérol.

Ledit deuxième ester est avantageusement obtenu par oxyakylation d'huile végétale et/ou animale. Ainsi, selon un mode de réalisation préférée, le deuxième

ester est en tout ou partie constitué d'huile végétale et/ou animale oxyalkylée. Un tel produit comprend des triesters d'acides gras et de glycérol polyoxyalkylé, généralement en mélange avec des monoesters et/ou des diesters d'acides gras et de glycérol polyoxyalkylé. Ladite huile peut si nécessaire avoir subi un traitement de purification, avant et/ou après son oxyalkylation. Comme huile végétale appropriée, citons entre autres les huiles de colza, de soja, de ricin, de tournesol, de palme, les huiles extraites d'arbres résineux et les mélanges de telles huiles. Comme huile animale appropriée, citons les graisses purifiées (« yellow grease »), le suif, les gras de volaille.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le deuxième ester est en tout ou partie constitué d'huile végétale éthoxylée.

Ledit deuxième ester est avantageusement présent dans le combustible émulsionné selon l'invention à une teneur allant de 0,5 et 5 % en poids, de préférence de 0,5 à 2 % en poids.

Le rapport en poids premier ester / deuxième ester va de 20 / 80 à 80 / 20 inclus, de préférence de 40 / 60 à 60 / 40 inclus. De manière encore plus préférée, les quantités en poids de chacun des deux types d'esters, sont sensiblement égales (45 / 55 à 55 / 45).

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le système émulsifiant entrant dans la composition du combustible émulsionné selon l'invention comprend également, en plus desdits premiers et deuxièmes esters, au moins un alcool comprenant de 3 à 22 atomes de carbone, et de préférence de 6 à 12 atomes de carbone. Cet alcool, qui est avantageusement un monoalcool, peut être linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé. Il comprend de préférence au moins un alcool saturé ramifié. Des exemples d'alcools particulièrement appropriés incluent les éthylhexanols (par exemple le 2-éthylhexanol), l'iso-propanol, le tertio-butanol, l'isopentanol, l'iso-tridécanol, les alcools gras (c'est à dire comprenant de 12 à 22 atomes de carbone).

Le combustible émulsionné selon l'invention comprend alors avantageusement de 0,1 à 5 % en poids dudit alcool, de préférence de 0,3 à 2 %, encore plus préférentiellement de 0,5 à 1 % en poids.

La présence d'un tel alcool dans le système émulsifiant du combustible selon l'invention présente divers avantages. D'une part, cet alcool joue le rôle de tensioactif vis à vis desdits premier et deuxième esters, c'est à dire qu'il facilite et renforce le pouvoir émulsifiant de ceux-ci. Par ailleurs, il permet d'améliorer l'homogénéité en taille des gouttelettes d'eau : ces dernières sont d'une taille plus uniforme (distribution plus mono-disperse) et plus petite. L'on évite ainsi la présence de grosses gouttelettes, ce qui a pour effet immédiat d'améliorer la résistance du

combustible à la sédimentation (phénomène de regroupement vers la partie inférieure du combustible des gouttelettes d'eau, qui est d'autant plus rapide que la proportion de grosses gouttelettes est importante).

Selon un autre mode de réalisation également particulièrement avantageux, le système émulsifiant entrant dans la composition du combustible émulsionné selon l'invention comprend également au moins un composé qui est le produit de condensation d'un acide ou d'un anhydride succinique avec au moins une amine, une polyamine, un acide gras, un acide gras (poly)oxyalkylé, un alcool, un alcool (poly)oxyalkylé et les mélanges de ces composés. De préférence, on emploie le produit de condensation d'au moins un anhydride succinique avec au moins une polyamine.

L'acide ou l'anhydride succinique est avantageusement substitué par un radical hydrocarboné qui est de préférence un radical polymérique, par exemple un radical poly-isobutyle.

La présence d'un tel composé dans le système émulsifiant du combustible selon l'invention présente divers avantages. D'une part, il permet d'améliorer l'homogénéité en taille des gouttelettes d'eau. D'autre part, il favorise la compatibilité du combustible émulsionné selon l'invention avec des combustibles classiques constitués intégralement d'hydrocarbures, de telle sorte que ces deux types de combustibles soient interchangeables. Ainsi il devient possible, dans un véhicule fonctionnant usuellement avec un combustible hydrocarboné classique, de remplir le réservoir de carburant avec le combustible émulsionné selon l'invention sans avoir à purger le système de distribution de carburant, et inversement.

En plus des agents émulsifiants décrits ci-avant, le combustible émulsionné selon l'invention peut comprendre de nombreux autres agents émulsifiants. L'homme du métier saura parfaitement perfectionner la formule du système émulsifiant selon l'invention par ajout d'autres émulsifiants connus, ioniques ou non ioniques, synthétiques ou d'origine naturelle tels que par exemple, mais non limitativement des composés choisis parmi les acides gras, les dérivés d'acides gras, les alcools gras, les amines grasses éthoxylées, les esters de polyols, les polymères fonctionnalisés et leurs mélanges.

La phase hydrocarbonée du combustible émulsionné selon l'invention peut être constituée de tout mélange d'hydrocarbures. Il est possible d'employer à cet effet des coupes d'hydrocarbures et des mélanges de coupes d'origine et de nature très diverses. Ce choix est essentiellement dicté par l'utilisation à laquelle le combustible est destiné, par la disponibilité des diverses coupes d'hydrocarbures, et par des considérations économiques (coût du combustible).

Lorsque le combustible est destiné à une utilisation comme carburant pour moteurs thermiques, la phase hydrocarbonée comprend avantageusement une ou plusieurs coupes d'hydrocarbures entrant dans la composition des carburants traditionnels, et qui peuvent notamment être choisies parmi les coupes essence (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 25 à 200°C), les distillats moyens tels que par exemple les coupes kérosène (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 160 à 240°C) et les coupes gazole (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 160 à 400°C), les biocarburants, et les mélanges de telles coupes. Ces coupes peuvent être issues du raffinage pétrolier, de l'agriculture (cas des biocarburants), ou être des hydrocarbures de synthèse (par exemple obtenus par oligomérisation d'oléfines légères, ou par synthèse Fischer-Tropsch à partir d'hydrocarbures légers).

Par biocarburant, on désigne les alcools légers (tels que par exemple l'éthanol), les huiles d'origine végétale et/ou animale et les esters de telles huiles. La phase hydrocarbonée du combustible selon l'invention peut ainsi avantageusement contenir de 0,1 à 60% en poids, et de préférence de 0,5 à 50 % en poids de biocarburant. Les biocarburants préférés sont les esters d'alcools contenant de 1 à 4 atomes de carbone et d'acides gras ou de mélanges d'acides gras contenant de 16 à 22 atomes de carbones. Les biocarburants particulièrement préférés sont les esters méthyliques d'huiles végétales telles que par exemple, mais non limitativement, les huiles de soja, de colza, de tournesol, d'olive, de palme.

Lorsque le combustible est destiné à des utilisations autres, la phase hydrocarbonée peut comprendre une ou plusieurs des coupes citées ci-avant pour les carburants, et /ou éventuellement d'autres coupes choisies parmi les distillats sous vide intermédiaires (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 350 à 450°C), les distillats sous vide lourds (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 400 à 550°C), voire les résidus de distillation, et de manière générale parmi toutes les coupes traditionnellement employées dans les combustibles telles que par exemple les FOD (Fuel Oil Domestique), les fiouls, les mazouts, les huiles de chauffe et les mélanges de telles coupes.

Dans le présent exposé, tous les intervalles de distillation sont cités par référence à la norme ASTM D 86 (distillation des produits pétroliers).

Le combustible selon l'invention se présente sous la forme d'une émulsion de fines gouttelettes de phase aqueuse dispersées régulièrement dans la phase hydrocarbonée. Avantageusement, le diamètre moyen des gouttelettes de phase aqueuse est inférieur ou égal à 5 μm , de préférence à 3 μm , encore plus préférentiellement à 1 μm . De préférence, le profil granulométrique des tailles de gouttes est du type monodisperse autour d'une valeur d'environ 0,5 μm . Les valeurs

ci-avant de taille moyenne des gouttelettes correspondent à des mesures effectuées par la technique de la granulométrie laser.

Le combustible émulsionné selon la présente invention peut avantageusement contenir un ou plusieurs agents biocides, de préférence dans sa phase aqueuse. Cet agent biocide est de préférence un bactéricide et/ou un fongicide. Comme exemples non limitatifs d'agents biocides, citons les isothiazolones et leurs dérivés chlorés, les chlorures de benzalkonium, les peroxydes organiques, les isothiocyanates, les thiocyanates, les sels d'ammonium, les sels d'amines, les oxazolidines.

Le combustible émulsionné peut également comprendre au moins un agent anti-gel. Comme agents anti-gel, on peut employer par exemple des alcools, des glycols, des dérivés de glycols ou d'alcools, des solutions salines.

Il peut également contenir au moins un agent anti-suies. Comme exemple de tels agents, citons les additifs constitués par un ou plusieurs catalyseurs métalliques ou alcalino-terreux aptes à favoriser les réactions de post-combustion des suies. Les catalyseurs préférés sont à base de magnésium, calcium, baryum, cérium, cuivre, fer ou leurs mélanges. Ces promoteurs catalytiques de destruction des suies sont d'autant plus faciles à introduire dans l'émulsion que ce sont généralement des composés dont les sels sont solubles dans l'eau, donc dans la phase aqueuse des émulsions selon l'invention.

Lorsque le combustible est destiné à une utilisation comme carburant pour moteurs thermiques, sa teneur en soufre, déterminée selon la norme NF M 07-100, est de préférence inférieure ou égale à 350 ppm, de préférence inférieure ou égale à 50 ppm, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 10 ppm.

Lorsque le combustible est destiné à une utilisation comme combustible pour machines thermiques, sa teneur en soufre, déterminée selon la norme NF M 07-100, est de préférence inférieure ou égale à 1% en poids, de préférence inférieure ou égale à 0,2% en poids, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,1% en poids.

Quelle que soit son utilisation, la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques du combustible selon l'invention, déterminée selon la norme IP 391, est de préférence inférieure ou égale à 11% en poids, plus préférentiellement inférieure ou égale à 6 % en poids.

Par ailleurs, pour une utilisation comme carburant, le combustible émulsionné selon l'invention contient de préférence un ou plusieurs autres additifs, qui peuvent être tout additif usuellement employé dans des carburants, dont par exemple, mais non limitativement :

- un ou plusieurs additifs procétane, tels que par exemple les nitrates inorganiques ou organiques, par exemple le nitrate d'ammonium, les nitrates d'alkyle

dans lesquels le radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé (de préférence ramifié et saturé) contient de 3 à 20 et de préférence de 5 à 15 atomes de carbone (en particulier le nitrate de 2-éthyl-hexyle), les peroxydes organiques et en particulier les peroxydes d'aryle dans lesquels le groupe aryle est un groupe benzyle ou un groupe benzyle substitué (par exemple le peroxyde de benzoyle), ou les peroxydes d'alkyle dans lesquels le radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé (de préférence ramifié et saturé) contient de 2 à 20 et de préférence de 2 à 15 atomes de carbone (par exemple le peroxyde de tertio-butyle) ;

- un ou plusieurs additifs de filtrabilité tels que par exemple les copolymères éthylène / acétate de vinyle (EVA), éthylène / propionate de vinyle (EVP), éthylène / éthanoate de vinyle (EVE), éthylène / méthacrylate de méthyle (EMMA), éthylène / fumarate d'alkyle ;

- un ou plusieurs additifs anti-mousse, tels que par exemple les polysiloxanes, les polysiloxanes oxyalkylés, les amides d'acides gras ;

- un ou plusieurs additifs détergent et/ou anti-corrosion, tels que par exemple les amines, les succinimides, les alkénylsuccinimides, les polyalkylamines, les polyalkyles polyamines et les polyétheramines ;

- un ou plusieurs additifs de lubrification ou d'anti-usure, tels que par exemple les acides gras et leurs dérivés ester ou amide, les acides carboxyliques mono- et polycycliques et leurs dérivés ester ou amide ;

- un ou plusieurs additifs de point de trouble, tels que par exemple les terpolymères oléfine à chaîne longue / ester(méth)acrylique / maléimide, les dérivés d'esters d'acides fumarique ou maléique.

- un ou plusieurs additifs anti-sédimentation, tels que par exemple les copolymères acide (méth)acrylique / (méth)acrylate d'alkyle amidifié par une polyamine, les alkénylsuccinimides de polyamine, les dérivés d'acide phthalamique et d'amine grasse à double chaîne ;

- un ou plusieurs additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid, tels que par exemple les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un combustible émulsionné tel que décrit ci-avant, par mise en émulsion des hydrocarbures et de l'eau, en présence du système émulsifiant et de tout ou partie des éventuels autres additifs. On peut employer à cet effet toutes les manières classiques de préparation des émulsions.

Il est avantageux de procéder par mélange de tout ou partie des additifs avec l'une et/ ou l'autre des phases, préalablement à la mise en émulsion. Par exemple, l'on peut procéder de la manière décrite dans la demande de brevet WO 00/34419, par mélange du système émulsifiant avec la phase hydrocarbonée, puis passage du

mélange résultant une ou plusieurs fois dans un système émulseur alimenté par l'eau nécessaire à la formation de l'émulsion.

Il est également avantageux de procéder de la manière décrite dans la demande de brevet WO 01/36569, par :

- 5 (a1) prémélange de l'eau et du système émulsifiant, suivi de dispersion dans la phase hydrocarbonée, ou
- (a2) mélange simultanée de la phase hydrocarbonée avec l'eau et l'agent émulsifiant, puis
- (b) mise en émulsion proprement dite au moyen d'un dispositif approprié,
- 10 choisi par exemple parmi les rotor-stators, les émulseurs, les mélangeurs statiques, les systèmes de turbines en ligne, les agitateurs ultrasoniques.

Le combustible émulsionné selon la présente invention peut être employé dans diverses applications. Il peut être en particulier employé comme carburant pour moteurs thermiques (notamment essence ou diesel), ou pour piles à combustibles.

15 Son utilisation comme carburant pour moteur diesel est particulièrement avantageuse, en particulier pour les nouveaux moteurs diesel équipés de systèmes d'injection directe.

Le combustible selon l'invention peut également être utilisé comme combustible pour machines thermiques telles que par exemple des chaudières

20 industrielles ou domestiques, des fours, des turbines, des générateurs. Une utilisation particulièrement avantageuse est celle en tant que FOD (ou Fuel Oil Domestique), c'est à dire en tant que combustible pour les chaudières domestiques.

L'invention concerne également une composition d'additifs émulsifiants utilisable par exemple dans les combustibles émulsionnés eau / hydrocarbures afin

25 d'en améliorer la stabilité à haute température. Cette composition d'additifs comprend au moins un premier ester et au moins un deuxième ester tels que décrits ci-avant, avec un rapport en poids premier ester / deuxième ester allant de 20 / 80 à 80 / 20.

De préférence, le rapport en poids premier ester / deuxième ester va de 40 / 60

30 à 60 / 40 inclus. De manière encore plus préférée, les quantités en poids de chacun des deux types d'esters, sont sensiblement égales (45 / 55 à 55 / 45).

Par ailleurs, de manière avantageuse la composition d'additifs émulsifiants selon l'invention comprend également au moins un alcool comprenant de 3 à 22

35 atomes de carbone, et de préférence de 6 à 12 atomes de carbone. Cet alcool, qui est de préférence un monoalcool, peut être linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé. Il comprend de préférence au moins un alcool saturé ramifié.

Les rapports en poids alcool / premier ester et alcool / deuxième ester sont identiques ou différents, et avantageusement tous deux inférieurs ou égaux à 1. De préférence, chacun de ces rapports est compris entre 0,2 et 1.

La composition d'additifs émulsifiants selon l'invention peut par ailleurs
 5 comprendre au moins un composé qui est le produit de condensation d'un acide ou d'un anhydride succinique avec au moins une amine, une polyamine, un acide gras, un acide gras (poly)oxyalkylé, un alcool, un alcool (poly)oxyalkylé et les mélanges de ces composés. De préférence, on emploie le produit de condensation d'au moins un anhydride succinique avec au moins une polyamine. L'acide ou l'anhydride
 10 succinique est avantageusement substitué par un radical hydrocarboné qui est de préférence un radical polymérique, par exemple un radical poly-isobutyle.

La composition d'additifs selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs des additifs ou agents tels que décrits ci-avant comme susceptibles d'être incorporés dans le combustible émulsionné selon l'invention, tels par exemple, mais
 15 non limitativement, un ou plusieurs autres agents émulsifiants, un ou plusieurs agents biocides, un ou plusieurs agents anti-gel, un ou plusieurs agents anti-suies, un ou plusieurs additifs procétane, un ou plusieurs additifs de filtrabilité, un ou plusieurs additifs anti-mousse, un ou plusieurs additifs détergents et/ou anti-corrosion, un ou
 20 plusieurs additifs de lubrification ou d'anti-usure, un ou plusieurs additifs de point de trouble, un ou plusieurs additifs anti-sédimentation, un ou plusieurs additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid. De préférence, la composition d'additifs comprend au moins un additif procétane choisi parmi les nitrates inorganiques ou organiques (par exemple les nitrates d'alkyle), les peroxydes organiques et les mélanges de ces deux types de composés.

25 Ainsi, une composition d'additifs particulièrement préférée comprend au moins quatre types d'additifs : au moins un premier ester, au moins un deuxième ester, au moins un alcool et/ou un produit de condensation et au moins un additif procétane, chacun de ces additifs étant tels que décrits ci-avant.

Selon un premier mode de réalisation, la composition d'additifs se présente
 30 sous la forme d'un mélange des additifs décrits ci-avant.

Selon un second mode de réalisation, la composition d'additifs se présente sous la forme d'une "solution mère", c'est à dire une solution concentrée desdits additifs dans un solvant approprié. Cette solution est préparée par dissolution des additifs émulsifiants et des éventuels autres additifs et/ou agents dans le solvant. Ce solvant
 35 peut être choisi parmi les solvants aromatiques (et notamment les solvants à base d'hydrocarbures aromatiques ou naphthéno-aromatiques, comme par exemple mais non limitativement le toluène, les xylènes, le diisopropylbenzène ou encore une coupe pétrolière riche en hydrocarbures aromatiques), les coupes pétrolières (en

particulier les naphthas, les essences, les kérosènes, les distillats), les huiles minérales et/ou de synthèse. Les "solutions mères" peuvent contenir par exemple de 20 à 80 % en poids et de préférence de 40 à 70% en poids d'additifs et agents.

L'invention concerne enfin une méthode d'amélioration de la stabilité
5 thermique d'un combustible émulsionné eau / hydrocarbures liquides, par emploi d'une composition d'additifs émulsifiants telle que décrite ci-avant.

Sauf mention contraire, les ppm sont exprimés en poids.

Les exemples ci-après visent à illustrer l'invention, sans en limiter la portée.

Exemple 1 :

10 Dans le présent exemple et ceux qui suivent, on utilise un gazole G classique, conforme à la norme EN 590. Ce gazole présente les caractéristiques suivantes :

Intervalle de distillation (norme ASTM D86) :

point initial : 177,5°C

point 10% vol : 209,5°C

15 point 50% vol : 270,5°C

point 90% vol : 330,5°C

point final : 351,7°C

Teneur en soufre (norme ASTM D5453) : 335 ppm

Masse volumique à 15°C (norme NF EN ISO 12185) : 0,8444 kg/m³

20 Point d'aniline (norme NF M 07-021) : 63,4°C

Point de trouble (norme NF EN 23015) : -8°C

Température limite de filtrabilité (norme NF EN 116) : -8°C

Point d'écoulement (norme NF T 60105) : -15°C

A partir du gazole G, sont préparés les carburants émulsionnés respectifs E1 et
25 E2, en émulsionnant 87,64 % en poids dudit gazole avec 10 % en poids d'eau, en présence de 1,86% en poids d'un système émulsifiant S et de 0,5 % en poids d'un additif procétane (le nitrate de 2, éthyl-hexyle).

Le carburant émulsionné E1 est conforme à l'art antérieur, et son système émulsifiant S1 est constitué de :

30 3 parties en poids de monooléate de sorbitan ;

2 parties en poids d'acide gras éthoxylé à 6 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'acide ;

1 partie en poids d'isotridécanol éthoxylé à 7,5 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool.

35 Le carburant E2 est conforme à l'invention, et son système émulsifiant S2 est constitué de :

1 partie en poids d'un premier ester qui est le monooléate de sorbitan ;

1 partie en poids d'un deuxième ester constitué d'huile de colza éthoxylée à 30 moles d'oxyde d'éthylène par mole de triglycéride.

Test 1 :

La stabilité des carburants émulsionnés E1 et E2 a été déterminée à température ambiante, conformément au test de stabilité par centrifugation décrit dans la norme NF M 07-101. Le graphique présenté en Figure 1 ci-après illustre les résultats obtenus, en terme de taux de sédimentation du carburant (ie déphasage de l'émulsion) en fonction du temps de centrifugation. Plus le taux de sédimentation est important, plus l'émulsion est instable.

Les résultats présentés en Figure 1 illustrent clairement l'effet bénéfique, en terme de stabilité de l'émulsion à température ambiante, du système émulsifiant S2 conforme à l'invention: le carburant E2 présente une stabilité très nettement supérieure à celle du carburant E1 de référence.

Test 2 :

Les carburants E1 et E2 ont été également soumis à un test de stabilité au stockage à haute température (75°C). Ce test a été réalisé comme suit : 450 ml d'émulsion sont placés dans une bouteille hermétique de 500 ml. Cette bouteille est placée dans une étuve à 75°C. On étudie alors le déphasage progressif en mesurant les hauteurs de phases par intervalle de temps de 24h. Le temps de déphasage est atteint lorsque les hauteurs de phases n'évoluent plus au cours du temps (situation stationnaire).

Le Tableau 1 ci-dessous indique les résultats obtenus, en terme de temps de déphasage (c'est à dire le temps au bout duquel les phases aqueuse et organique du carburant émulsionné sont complètement séparées).

Carburant	Temps de déphasage (en jours)
E1	6
E2	9

Tableau 1

Les résultats ci-dessus illustrent le gain important apporté par la présente invention en terme de stabilité à haute température des carburants émulsionnés : l'emploi du système émulsifiant S2 selon l'invention permet d'augmenter de 50% le temps de déphasage à 75°C.

Ainsi, les carburants émulsionnés selon l'invention présentent une stabilité au stockage à haute température très nettement accrue, tout en gardant une stabilité à

température ambiante excellente, supérieure à celle des carburants émulsionnés connus dans l'art antérieur.

Exemple 2 :

Le test 2 de l'exemple 1 (stabilité thermique à 75°C) a été reproduit, en utilisant des systèmes émulsifiants contenant les mêmes deux esters que S2 (premier ester = monooléate de sorbitan ; deuxième ester = huile de colza éthoxylée à 30 moles d'oxyde d'éthylène par mole de triglycéride), mais en faisant varier les proportions respectives des deux esters.

Les carburants émulsionnés ont été préparés en émulsionnant 87,64 % en poids du gazole G de l'exemple 1 avec 10 % en poids d'eau, en présence de 1,86% en poids du système émulsifiant S et de 0,5 % en poids d'un additif procétane (le nitrate de 2, éthyl-hexyle).

Le tableau 2 ci-dessous présente les résultats obtenus.

Echantillon	Composition du système émulsifiant (% poids)		Temps de déphasage (en jours)
	premier ester	deuxième ester	
S3	75	25	3
S2	50	50	9
S4	90	10	1

Tableau 2

Les résultats ci-dessus illustrent l'importance des proportions respectives des deux esters dans les combustibles émulsionnés et les compositions d'additifs émulsifiants selon l'invention. Avec les systèmes émulsifiants S2 et S3 conformes à l'invention, pour lesquels les rapports en poids premier ester / deuxième ester sont compris entre 20 / 80 et 80 / 20, la stabilité thermique à 75 °C est très largement supérieure à celle obtenue avec le système S4.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec le système S2, dans lequel les teneurs en poids des deux esters sont égales.

Exemple 3 :

Le test 2 de l'exemple 1 (stabilité thermique à 75°C) a été reproduit, en utilisant des systèmes émulsifiants conformes à l'invention, contenant les deux esters suivants :

premier ester : sesquioléate de sorbitan ;

deuxième ester : huile de colza éthoxylée à 10 moles d'oxyde d'éthylène par mole de triglycéride.

Les carburants émulsionnés ont été préparés en émulsionnant 86 % en poids du gazole G de l'exemple 1 avec 11,70 % en poids d'eau osmosée, en présence de 2% en poids du système émulsifiant S et de 0,3 % en poids d'un additif procétane (le nitrate de 2, éthyl-hexyle).

5 Le tableau 3 ci-dessous présente les résultats obtenus.

Echantillon	Composition du système émulsifiant (% poids)		Temps de déphasage (en jours)
	premier ester	deuxième ester	
S5	50	50	5
S6	70	30	5

Tableau 3

10 Par rapport aux exemples qui précèdent, cet exemple montre qu'il est possible, dans le cadre de la présente invention, de faire varier tant la nature chimique que les teneurs respectives des deux esters, en fonction des résultats que l'on souhaite obtenir et compte tenu des produits disponibles, de leurs coûts et de leur compatibilité avec d'autres additifs susceptibles d'être incorporés dans le combustible émulsionné.

15 Exemple 4 :

Des compositions d'additifs émulsifiant conformes à l'invention ont été préparées, en utilisant le système émulsifiant S2 de l'exemple 1 (premier ester = monooléate de sorbitan, deuxième ester = huile de colza éthoxylée à 30 moles d'oxyde d'éthylène par mole de triglycéride, 50 / 50), seul ou en mélange avec un alcool saturé ramifié qui est le 2,éthyl-hexanol.

20 Des carburants émulsionnés conformes à l'invention ont été préparés à partir de ces compositions d'additifs en émulsionnant 85,4 à 86 % en poids (selon les essais) du gazole G de l'exemple 1 avec 11,7 % en poids d'eau, 2 à 2,6 % en poids (selon les essais) de système émulsifiant S et de 0,3 % en poids d'un additif procétane (le nitrate de 2, éthyl-hexyle). La teneur précise en gazole G du carburant émulsionné est adaptée, pour chaque essai, compte tenu de la quantité de système émulsifiant S.

Trois essais ont été réalisés, au cours desquels on a fait varier la composition du système émulsifiant S.

30 La stabilité de ces carburants a été déterminée à température ambiante (25°C), au moyen d'un test réalisé comme suit: 100 ml d'émulsion sont placés dans fiole tronconique finement graduée. Après 24 heures de stockage de l'émulsion à 25°C, on

détermine (par lecture directe sur la fiole graduée) la teneur en volume de l'émulsion en phase sédimentée (la phase sédimentée étant constituée des grosses gouttes de phase aqueuse qui se sont séparées de l'émulsion et agglomérées dans le fond du récipient).

5 Le tableau 4 ci-après résume les résultats obtenus :

Carbu- rant	teneur du carburant en premier ester (% poids)	teneur du carburant en deuxième ester (% poids)	teneur du carburant en alcool (% poids)	Phase sédimentée (% volume)
E7	1	1	0	2
E8	1	1	0,4	1,5
E9	1	1	0,6	0

Tableau 4

10 Les résultats ci-dessus illustrent le gain supplémentaire de stabilité apporté par l'incorporation d'un alcool saturé ramifié dans les compositions d'additifs émulsifiants selon l'invention.

15 En l'occurrence, les compositions d'additifs émulsifiants employées dans les carburants respectifs E8 et E9 lesquelles comportent, en plus desdits premiers et deuxièmes esters, du 2,éthyl-hexanol, présentent une meilleure résistance à la sédimentation : en ajoutant 0,4 % en poids d'alcool, on diminue de 25% la sédimentation à 25°C du carburant émulsionné, et en ajoutant 0,6 % en poids d'alcool, on fait disparaître totalement ce phénomène de sédimentation.

REVENDICATIONS

1. Combustible émulsionné contenant une proportion majeure d'une émulsion d'eau et d'hydrocarbures liquides avec un rapport en poids eau / hydrocarbures allant de 5 / 95 à 35 / 65, caractérisé en ce qu'il contient un système émulsifiant comprenant au moins un premier ester d'acide gras et de sorbitan et au moins un deuxième ester d'acide gras et de glycérol polyoxyalkylé, avec un rapport en poids premier ester / deuxième ester allant de 20 / 80 à 80 / 20.
2. Combustible selon la revendication 1, caractérisé en ce que les acides gras intervenant dans la composition du premier ester sont linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et comprennent de 6 à 22 atomes de carbone.
3. Combustible selon la revendication 2, caractérisé en ce que lesdits acides gras sont choisis parmi les acides laurique, palmitique, stéarique, oléique, linoléique, linoléinique, et leurs mélanges.
4. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit premier ester comprend au moins un oléate de sorbitan.
5. Combustible selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit premier ester comprend au moins un ester choisi parmi le monooléate de sorbitan et le sesquioléate de sorbitan.
6. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier ester est présent à une teneur allant de 0,5 et 5 % en poids, de préférence de 0,5 à 2% en poids.
7. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les acides gras intervenant dans la composition du deuxième ester sont linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et comprennent de 6 à 22 atomes de carbone.
8. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les acides gras intervenant dans la composition du deuxième ester sont choisis parmi les acides gras naturellement présents, sous forme libre ou estérifiée, dans les huiles végétales et/ou animales.

9. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les groupements polyoxyalkyle présents dans le deuxième ester sont un enchaînement d'unités oxyalkyle identiques ou différentes, chaque unité oxyalkyle comprenant de 1 à 5 atomes de carbone.
- 5
10. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les groupements polyoxyalkyle présents dans le deuxième ester comprennent au moins un groupement polyéthoxy.
- 10
11. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pour le deuxième ester, le nombre moyen de moles d'unités oxyalkyle par mole d'ester est compris entre 3 et 50.
- 15
12. Combustible selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le nombre moyen de moles d'unités oxyalkyle par mole d'ester est compris entre 10 et 35.
- 20
13. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le deuxième ester est constitué en tout ou partie d'un triester d'acide(s) gras et de glycérol polyoxylakylé ou d'un mélange de tels triester.
- 25
14. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le deuxième ester est en tout ou partie constitué d'huile végétale et/ou animale oxyalkylée.
- 30
15. Combustible selon la revendications précédente, caractérisé en ce que le deuxième ester est en tout ou partie constitué d'huile végétale éthoxylée.
- 35
16. Combustible selon la revendications précédente, caractérisé en ce que l'huile végétale est choisie parmi les huiles de colza, de soja, de ricin, de tournesol, de palme, les huiles extraites d'arbres résineux et les mélanges de telles huiles.
17. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le deuxième ester est présent à une teneur allant de 0,5 et 5 % en poids, de préférence de 0,5 à 2% en poids.

18. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport en poids premier ester / deuxième ester va de 40 / 60 à 60 / 40 inclus.

5 19. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système émulsifiant comprend également, en plus desdits premiers et deuxièmes esters, au moins un alcool comprenant de 3 à 22 atomes de carbone.

10 20. Combustible selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'alcool comprend au moins un alcool saturé ramifié.

21. Combustible selon les revendications 19 ou 20, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,1 à 5 % en poids dudit alcool.

15

22. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend également au moins un composé qui est le produit de condensation d'un acide ou d'un anhydride succinique avec au moins une amine, une polyamine, un acide gras, un acide gras (poly)oxyalkylé, un alcool, un alcool (poly)oxyalkylé et les mélanges de ces composés.

20

23. Combustible selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'acide ou anhydride succinique est substitué par un radical hydrocarboné qui est de préférence un radical polymérique, par exemple un radical poly-isobutyle.

25

24. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase hydrocarbonée comprend une ou plusieurs coupes d'hydrocarbures choisies parmi les coupes essence, les distillats moyens tels que par exemple les coupes kérosène et les coupes gazole, les biocarburants, et les mélanges de telles coupes.

30

25. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que la phase hydrocarbonée comprend une ou plusieurs coupes choisies parmi les distillats sous vide intermédiaires, les distillats sous vide lourds, les résidus de distillation et les mélanges de telles coupes.

35

26. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que sa teneur en soufre, déterminée selon la norme NF M 07-100,

est inférieure ou égale à 1% en poids, de préférence inférieure ou égale à 0,2% en poids, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,1% en poids, très avantageusement inférieure ou égale à 10 ppm.

- 5 27. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un additif procétane, notamment choisi parmi les nitrates organiques ou inorganiques, les peroxydes organiques et les mélanges de ces deux types de composés.
- 10 28. Procédé de préparation d'un combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications précédentes, par mise en émulsion des hydrocarbures et de l'eau, en présence du système émulsifiant et de tout ou partie des éventuels autres additifs.
- 15 29. Procédé selon la revendication 28, par mélange du système émulsifiant avec la phase hydrocarbonée, puis passage du mélange résultant une ou plusieurs fois dans un système émulseur alimenté par l'eau nécessaire à la formation de l'émulsion.
- 20 30. Procédé selon la revendication 28, comprenant les étapes suivantes:
 (a1) prémélange de l'eau et du système émulsifiant, suivi de dispersion dans la phase hydrocarbonée, ou
 (a2) mélange simultané de la phase hydrocarbonée avec l'eau et l'agent émulsifiant, puis
25 (b) mise en émulsion proprement dite au moyen d'un dispositif approprié, choisi par exemple parmi les rotor-stators, les émulseurs, les mélangeurs statiques, les systèmes de turbines en ligne, les agitateurs ultrasoniques.
- 30 31. Composition d'additifs émulsifiants comprenant au moins un premier ester et au moins un deuxième ester tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 5 et 7 à 16, avec un rapport en poids premier ester / deuxième ester allant de 20 / 80 à 80 / 20.
- 35 32. Composition d'additifs selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le rapport en poids premier ester / deuxième ester va de 40 / 60 à 60 / 40 inclus.

33. Composition d'additifs selon les revendications 31 ou 32, caractérisée en ce qu'elle comprend également au moins un alcool comprenant de 3 à 22 atomes de carbone.

5 34. Composition d'additifs la revendication précédente, caractérisée en ce que l'alcool comprend au moins un alcool saturé ramifié.

35. Composition d'additifs selon les revendications 33 ou 34, caractérisée en ce que les rapports en poids alcool / premier ester et alcool / deuxième ester sont
10 identiques ou différents et sont tous deux inférieurs ou égaux à 1.

36. Composition d'additifs selon l'une quelconque des revendications 31 à 35, caractérisée en ce qu'elle comprend également au moins un composé qui est le produit de condensation d'un acide ou d'un anhydride succinique avec au moins une
15 amine, une polyamine, un acide gras, un acide gras (poly)oxyalkylé, un alcool, un alcool (poly)oxyalkylé et les mélanges de ces composés.

37. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'acide ou l'anhydride succinique est substitué par un radical hydrocarboné qui est de
20 préférence un radical polymérique, par exemple un radical poly-isobutyle.

38. Composition d'additifs selon l'une quelconque des revendications 31 à 37, comprenant au moins un additif procétane choisi parmi les nitrates organiques ou inorganiques, les peroxydes organiques et les mélanges de ces deux types de
25 composés.

39. Composition d'additifs selon l'une quelconque des revendications 31 à 38, se présentant sous la forme d'un mélange des additifs, ou sous la forme d'une solution concentrée desdits additifs dans un solvant approprié.

30

40. Méthode d'amélioration de la stabilité thermique d'un combustible émulsionné eau / hydrocarbures liquides, par emploi d'une composition d'additifs émulsifiants selon l'une quelconque des revendications 31 à 39.

35

41. Utilisation d'un combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 27 comme carburant pour moteurs thermiques ou piles à combustibles, ou comme combustible pour machines thermiques telles que par

exemple des chaudières industrielles ou domestiques, des fours, des turbines, des générateurs.

- 5 42. Utilisation d'un combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 27 comme carburant pour moteur diesel ou comme combustible pour les chaudières domestiques.

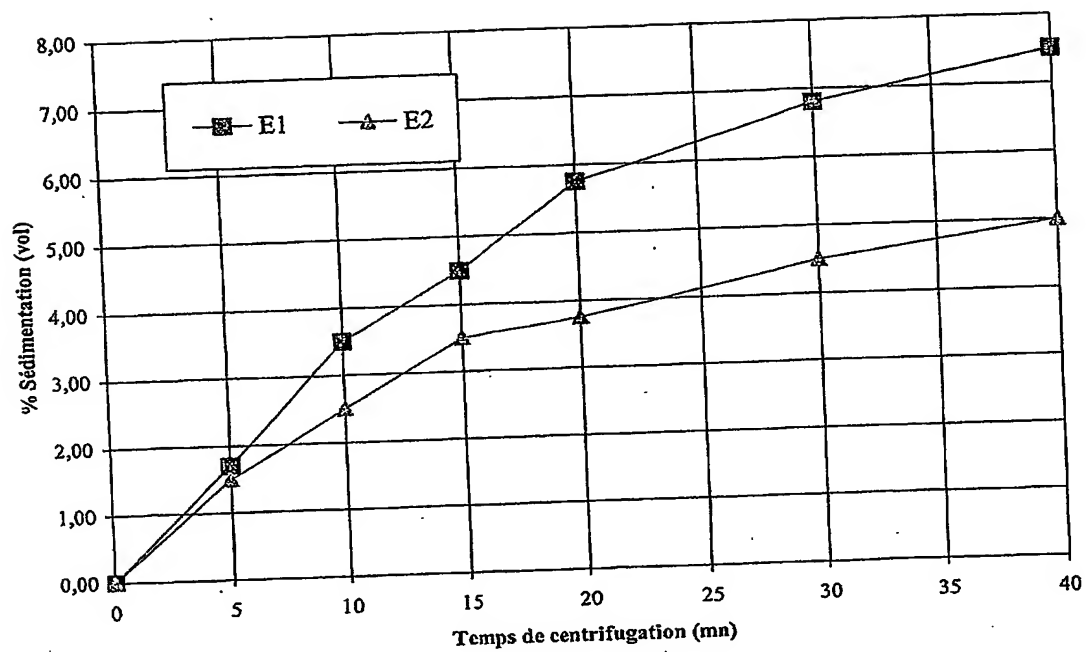
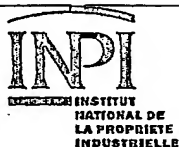


FIG 1

reçue le 18/06/03



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UNITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11233-02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

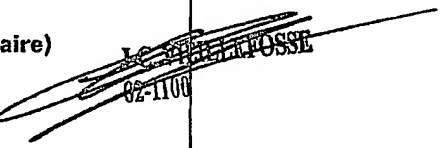
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1./1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /26089

Vos références pour ce dossier (facultatif)		21243 TFE 39	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0306614	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMBUSTIBLE EMULSIONNE EAU/HYDROCARBURES, SA PREPARATION ET SES UTILISATIONS			
LE(S) DEMANDEUR(S) : TOTAL FRANCE 24, Cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		TORT	
Prénoms		Frederic	
Adresse	Rue	11, rue Mère Elise Rivet	
	Code postal et ville	69530	BRIGNAIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		DALIX	
Prénoms		Laurent	
Adresse	Rue	La Panissière	
	Code postal et ville	38540	Saint Just Chaleyssin
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LALUET	
Prénoms		Gabrielle	
Adresse	Rue	38 Quai J.B.Simon	
	Code postal et ville	69270	FONTAINES SUR SAONE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Paris, le 30 Mai 2003 POCHART François		 LE 30 MAI 2003 02-1100	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.